

S01P1086 US00

SAH

#6

1-31-02

J1040 U.S. PTO  
09/90562



07/13/01

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月14日

出願番号

Application Number:

特願2000-214974

出願人

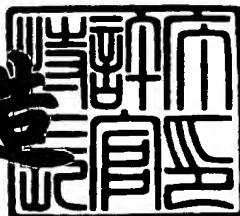
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3038617

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000525004

【提出日】 平成12年 7月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 稲垣 靖史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 清水 峰夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 藤谷 吉宏

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【連絡先】 知的財産部 03-5448-2137

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005094

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2000-214974

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板洗浄方法および基板洗浄装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う際に、前記洗浄液にアンモニアを補充することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項2】 前記洗浄液から蒸発により減少した分のアンモニアを補充することを特徴とする請求項1に記載の基板洗浄方法。

【請求項3】 弗化アンモニウム水溶液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う際に、前記洗浄液中の構成成分の少なくとも1種類以上の濃度を測定し、所定濃度に満たない構成成分を補充することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項4】 弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液を収容する基板洗浄処理槽と、前記基板洗浄処理槽にアンモニアを補充する手段とを備えた基板洗浄装置。

【請求項5】 弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液を収容する基板洗浄処理槽と、前記基板洗浄処理槽における前記洗浄液中の構成成分の少なくとも1種類以上の濃度を測定する手段と、前記測定手段により所定濃度に満たない構成成分が判明した場合にこれを補充する手段とを備えた基板洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板洗浄方法および基板洗浄装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

弗化アンモニウム水溶液を含む洗浄液、例えば界面活性剤を含む弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液は、半導体（主にシリコン酸化膜）基板、ガラス基板等の洗浄やエッチングを目的として半導体やLCD製造工程で多用されている。これらの分野では、製品の軽量化、小型化、低消費電力化を目的として

、より集積度の高い微細加工技術が求められている。このため、弗化アンモニウム水溶液および／または該水溶液と弗化水素酸との混合液からなる洗浄液による基板の洗浄においても、より精度の高い処理が望まれている。しかしながら、該洗浄液でシリコン酸化膜やガラス基板をエッティングする際、時間経過とともにエッティングレートが変化する（具体的にはエッティングレートが増加する）という問題点を有していた。このため、現状では、該洗浄液の液交換を頻繁に行うことにより対処していた。しかしながら、この対策では非常に多量の薬品を使用することになり、高コストとなる欠点がある。例えば、弗化アンモニウム水溶液を含む洗浄液は数十%、例えば40重量%の高濃度の状態で使用されるため、通常数%程度の濃度で使用される他の洗浄液と比べて1回当たりの液交換で消費される薬品量は多くなる。

#### 【0003】

さらに、環境に対する問題点もある。図8は、前記洗浄液の廃液処理工程を説明するための図である。図8において、洗浄槽81から生じた廃液は、pH調整槽82に運ばれ、ここで例えば20%水酸化カルシウム液で中和される。次に廃液は凝沈槽83に運ばれ、硫酸アルミニウム等の薬品により凝沈し、続いて凝集槽84にてポリアクリルアミド系凝集剤などの高分子凝集剤により凝集・沈殿し、その後は下水や汚泥となって排出される。前記処理工程では、図9に示すように、40%弗化アンモニウム水溶液1kgに対し、20%水酸化カルシウム2.0kg、8%硫酸アルミニウム0.3kg、高分子凝集剤1.6kgを必要とし、固体分70%汚泥2.6kg、下水排水2.3kgが生じる。このように、洗浄液の廃液処理には、多量の資源（排水処理剤）が消費され、これに伴い多量の廃棄物（排水と汚泥）を発生していた。

近年、地球環境問題は世界的な関心事となってきており、半導体やLCD等の基板製造時の環境負荷が問題視されるようになってきた昨今、前記洗浄液に関しても単にコストダウンの目的だけではなく、省資源や廃棄物の低減、環境浄化等の環境保全面での対応が社会的に強く求められるようになってきている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う方法において、均一安定な基板の洗浄が可能であるとともに省資源化、廃棄物低減化等を可能にする前記方法を提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う際に、前記洗浄液にアンモニアを補充することを特徴とする基板洗浄方法を提供するものである。

また本発明は、弗化アンモニウム水溶液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う際に、前記洗浄液中の構成成分の少なくとも1種類以上の濃度を測定し、所定濃度に満たない構成成分を補充することを特徴とする基板洗浄方法を提供するものである。

また本発明は、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液を収容する基板洗浄処理槽と、前記基板洗浄処理槽にアンモニアを補充する手段とを備えた基板洗浄装置を提供するものである。

また本発明は、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液を収容する基板洗浄処理槽と、前記基板洗浄処理槽における前記洗浄液中の構成成分の少なくとも1種類以上の濃度を測定する手段と、前記測定手段により所定濃度に満たない構成成分が判明した場合にこれを補充する手段とを備えた基板洗浄装置を提供するものである。

## 【0006】

本発明によれば、基板の洗浄処理の均一安定化が達成され、また、洗浄液の使用量や排出量を低減できる。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

図1は、弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液 [ $\text{NH}_4\text{F}$  40% / HF (50%) = 400 : 1 (重量基準)] の貯蔵安定性を示すグラフである。該グラフにおいて、縦軸は熱酸化膜のエッチレートであり、横軸は洗浄液の貯蔵日数 (経過時間) である。洗浄液の温度は、25°C、熱酸化膜は  $\text{SiO}_2$  を使用した。

図1から分かるように、時間経過とともに熱酸化膜に対するエッチレートが大幅に増加している。本発明者らの検討によれば、この原因は洗浄液中のアンモニア成分が非常に蒸発（揮発）し易く、洗浄液中のアンモニア成分が徐々に低下するとともにHF成分の濃度が増加するためであることが分かった。

#### 【0008】

図2は、弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液 [ $\text{NH}_4\text{F}$  40% / HF (50%) = 400 : 1 (重量基準)] の経過時間とHF濃度との関係を示すグラフである。

また図3は、該洗浄液の経過時間と  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度との関係を示すグラフである。洗浄液の温度は25°Cに設定した。

これらの図から分かるように、HF濃度は経過時間とともに増加しているが、 $\text{NH}_4\text{F}$  濃度は経過時間とともに減少している。これらの濃度の増加および減少はともに経過時間と高い相関関係を示した。

図4は、熱酸化膜に対するエッチレートと、弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液 [ $\text{NH}_4\text{F}$  40% / HF (50%) = 400 : 1 (重量基準)] 中のHF濃度との関係を示すグラフである。

また図5は、熱酸化膜に対するエッチレートと該洗浄液中の  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度との関係を示すグラフである。洗浄液の温度は、25°C、熱酸化膜は  $\text{SiO}_2$  を使用した。

これらの図から分かるように、洗浄液中のHF濃度とエッチレートは比例関係にあるが、洗浄液中の  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度とエッチレートとは反比例関係にある。この比例または反比例関係は、各因子に対し高い相関関係を示している。

#### 【0009】

図1～図5の結果から、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニ

ウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う場合、蒸発により濃度低下が著しいアンモニア成分を適宜補充することにより、基板洗浄の際のエッチレートの均一安定化が図れることが分かる。これにより、半導体や液晶などの基板の歩留まりの向上と液交換頻度の低減が可能になり、省資源化、廃棄物低減化も達成できる。

## 【0010】

次の本発明の装置について説明する。

図6は本発明の装置を説明するための図である。

基板洗浄処理槽61内に弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液62が収容されている。上記のように、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液62は、蒸発によりアンモニアが著しく減少することが本発明者らの検討により分かっている。

そこで、本発明においては、基板洗浄処理槽61にアンモニアを補充する。アンモニアの補充の手段はとくに制限するものではないが、例えばアンモニア水貯留タンク63を別途用意し、これを基板洗浄処理槽61に連結し、アンモニア水64を断続的または連続的に基板洗浄処理槽61に供給すればよい。供給割合は、例えば図3に示したように洗浄液の経過時間とNH<sub>4</sub>F濃度との関係を実験によって求めることによって簡単に決定することができる。すなわち、前記関係からNH<sub>4</sub>F濃度の減少割合を算出し、減少の度合に応じてアンモニア水貯留タンク63からアンモニア水64を供給すればよい。

## 【0011】

図7は本発明の装置を別の態様を説明するための図である。

基板洗浄処理槽71内に弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液72が収容されている。上記のように、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液72は、蒸発によりアンモニアが著しく減少することが本発明者らの検討により分かっている。

そこで、この態様においては、基板洗浄処理槽71から洗浄液72を循環用ボ

ンプ73により汲み出し、汲み出した洗浄液72に対し、適当な分析機器74、例えば特定波長の吸光度、赤外吸収スペクトル、屈折率、比重、電導率等を測定可能な機器、あるいはクロマトグラフ等の機器を用いてアンモニア量を分析し、コンピュータ75によって、あらかじめ決めておいた所定濃度までアンモニアを補充するにはどれだけのアンモニア量が必要であるかを計算し、計算結果からアンモニア水貯留タンク76から基板洗浄処理槽71に、アンモニア水77を断続的または連続的に供給すればよい。

#### 【0012】

なお、アンモニアの供給は、アンモニア水だけではなく、その他の適当な水溶液や、アンモニアガスであることもできる。

また、アンモニアの補充後は、該補充が問題なく遂行されたかどうかを確認するために、再度洗浄液におけるアンモニア量の分析を行ってもよい。

さらにまた、上記説明ではアンモニアの補充について述べたが、基板洗浄処理槽における洗浄液中の、アンモニア以外の構成成分についても同様に測定し補充するのも好適な態様である。

#### 【0013】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、弗化アンモニウム水溶液および／または弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液により基板の洗浄を行う方法において、均一安定な基板の洗浄が可能であるとともに省資源化、廃棄物低減化等を可能にする方法が提供される。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液 [ $\text{NH}_4\text{F}$  40% / HF (50%) = 400 : 1 (重量基準)] の貯蔵安定性を示すグラフである。

##### 【図2】

弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液 [ $\text{NH}_4\text{F}$  40% / HF (50%) = 400 : 1 (重量基準)] の経過時間とHF濃度と

の関係を示すグラフである。

【図3】

洗浄液の経過時間とNH<sub>4</sub>F濃度との関係を示すグラフである。

【図4】

熱酸化膜に対するエッチレートと、弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を含んでなる洗浄液 [NH<sub>4</sub>F 40% / HF (50%) = 400 : 1 (重量基準)] 中のHF濃度との関係を示すグラフである。

【図5】

熱酸化膜に対するエッチレートと該洗浄液中のNH<sub>4</sub>F濃度との関係を示すグラフである。

【図6】

本発明の装置を説明するための図である。

【図7】

本発明の装置を別の態様を説明するための図である。

【図8】

基板洗浄液の廃液処理工程を説明するための図である。

【図9】

洗浄液の廃液処理に必要な資源を示す図である。

【符号の説明】

61, 71 基板洗浄処理槽

62, 72 洗浄液

63, 76 アンモニア水貯留タンク

64, 77 アンモニア水

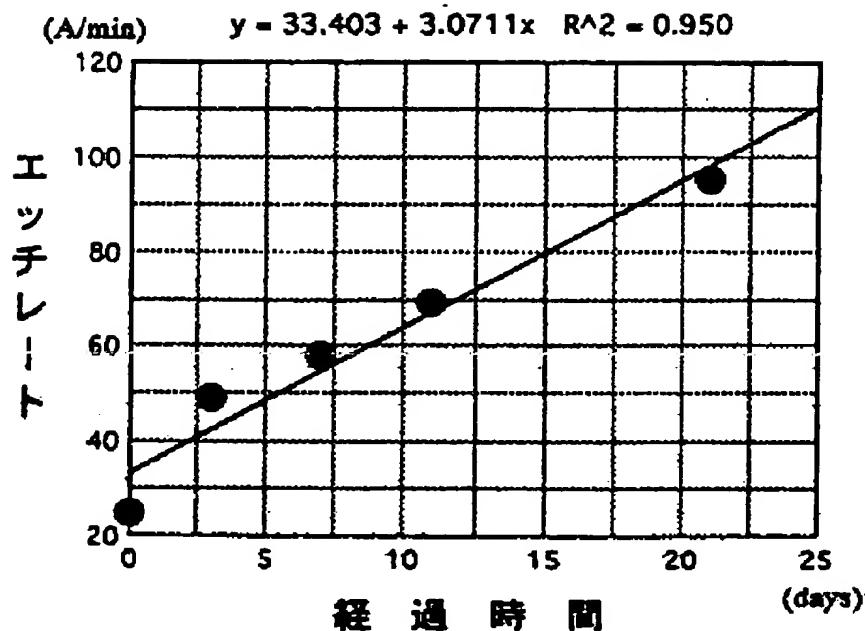
73 循環用ポンプ

74 分析機器

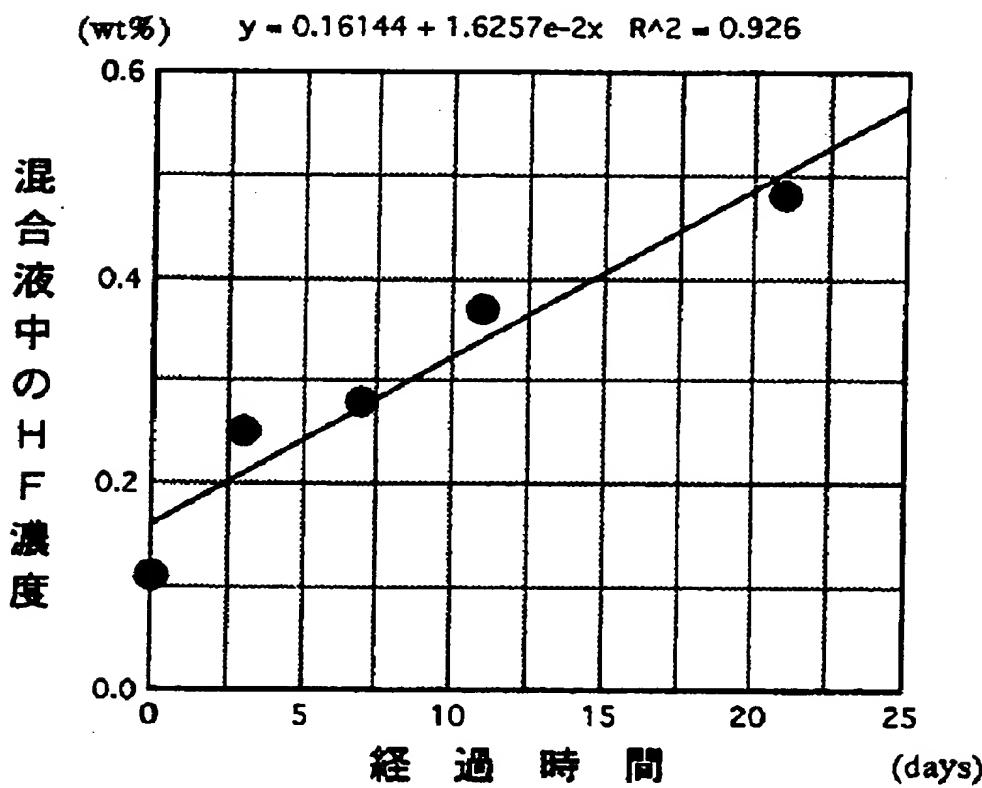
75 コンピュータ

【書類名】 図面

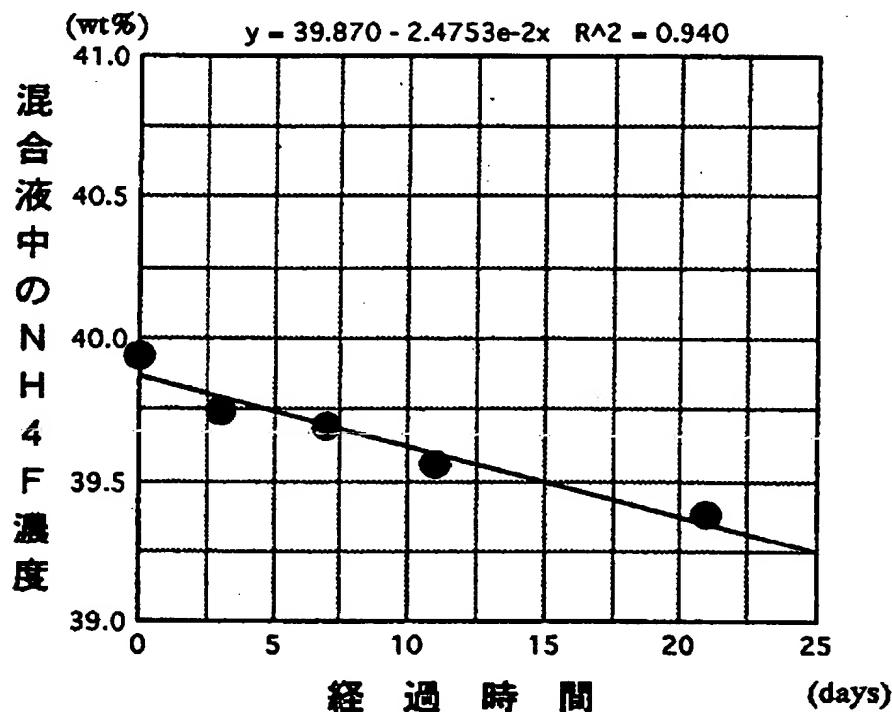
【図1】



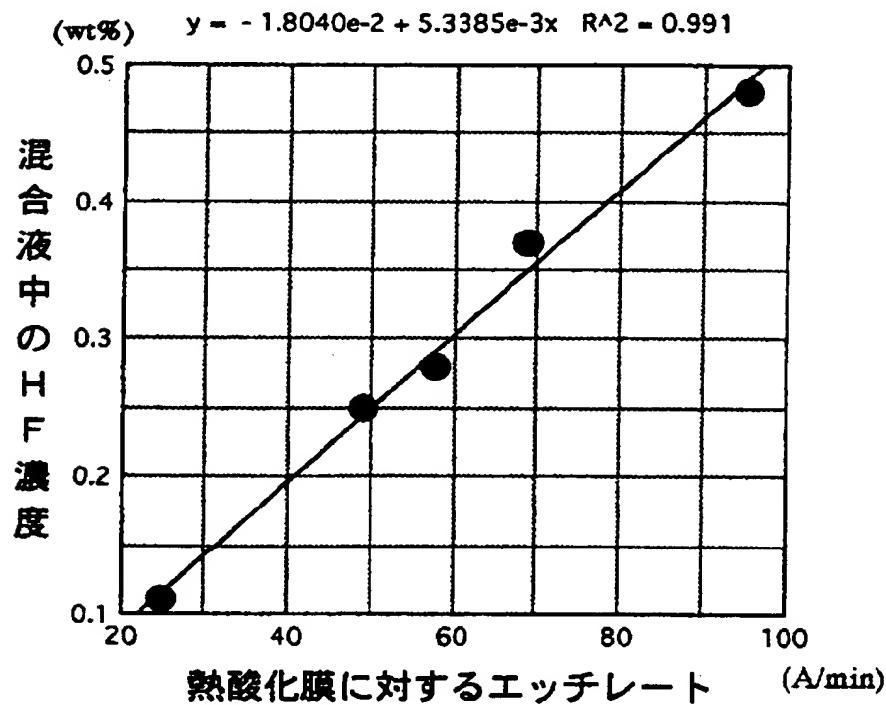
【図2】



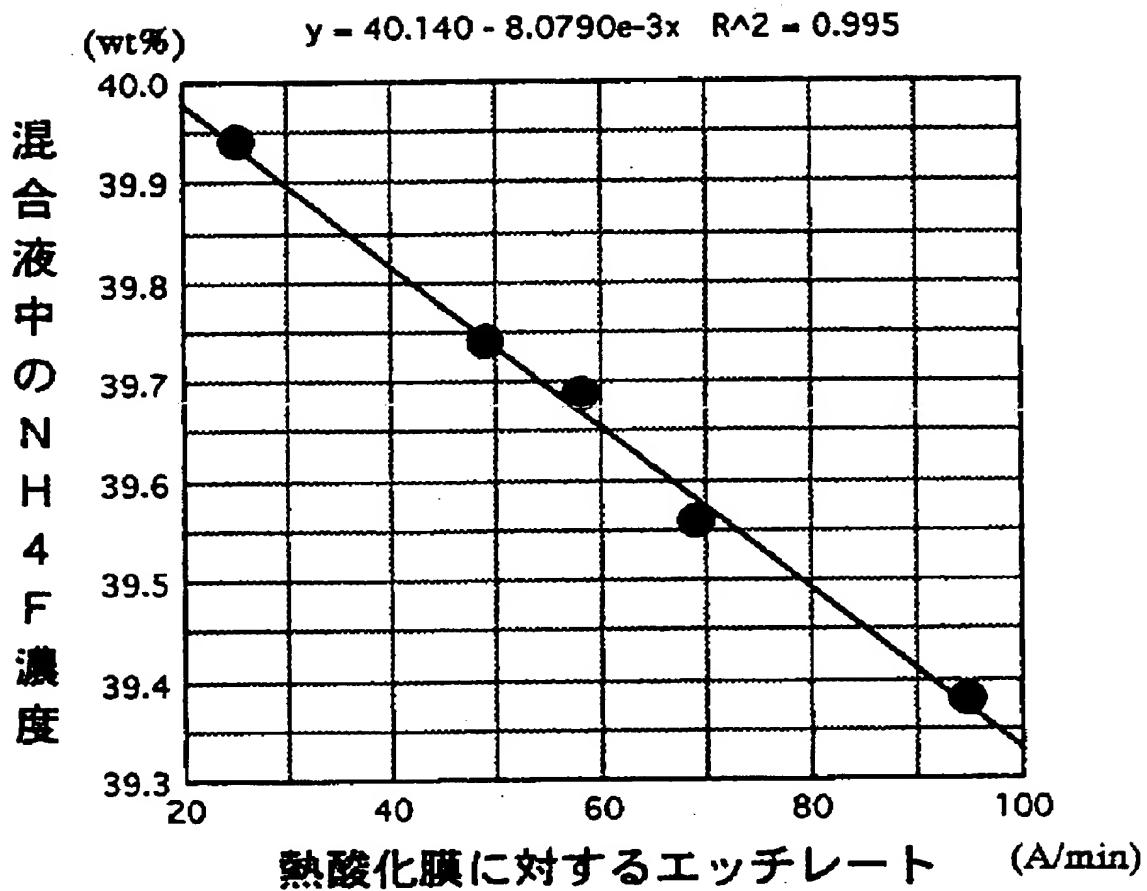
【図3】



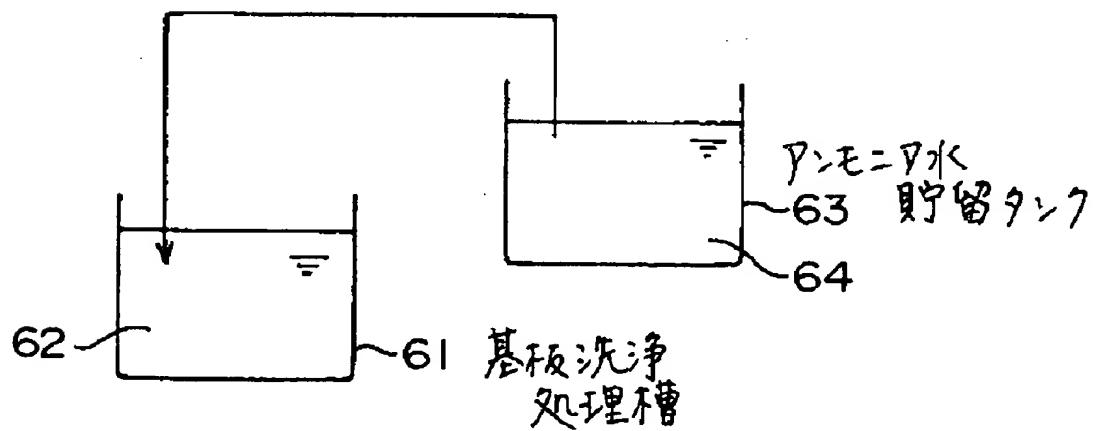
【図4】



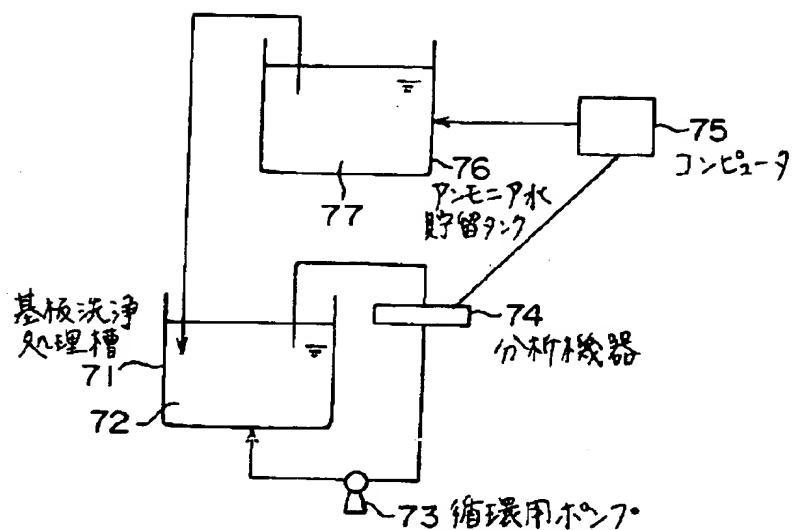
【図5】



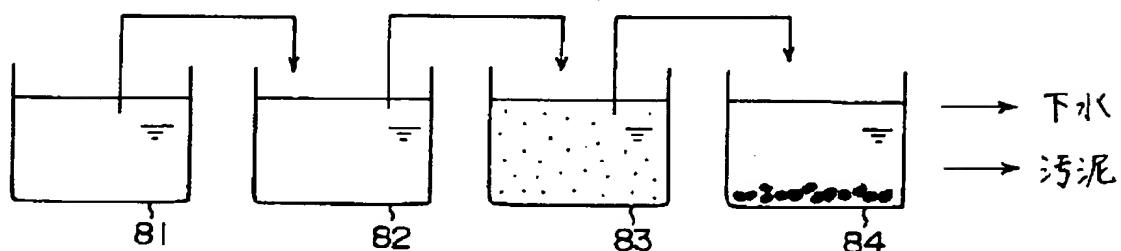
【図6】



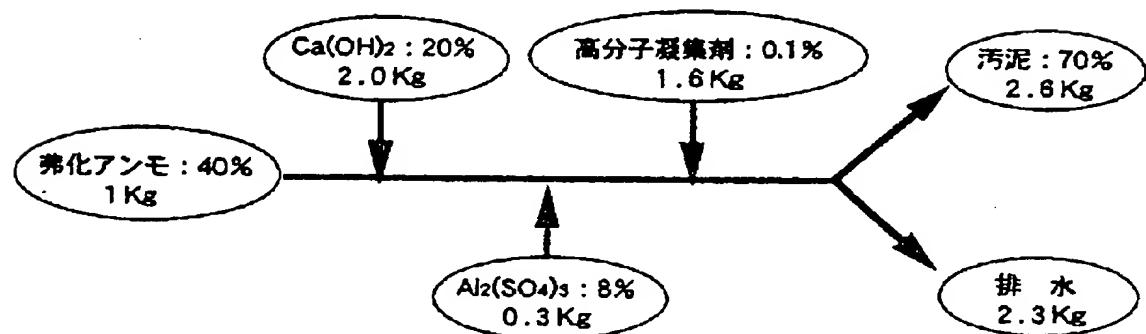
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 弗化アンモニウム水溶液を含む洗浄液は、半導体基板等の洗浄やエッチングに多用されているが、この洗浄液で基板をエッチングするとエッティングレートが変化する欠点がある。このため、洗浄液の液交換を頻繁に行うことになり、コスト高になっていた。また洗浄液の廃液処理には、多量の資源が消費され、環境上問題があった。

【解決手段】 基板洗浄処理槽61内に洗浄液62を収容し、基板処理時にはこの槽61にアンモニアを補充する。アンモニアの補充の手段はアンモニア水貯留タンク63を別途用意し、これを基板洗浄処理槽61に連結し、あらかじめ求めておいたアンモニアの減少割合に基づいて、アンモニア水64を断続的または連続的に基板洗浄処理槽61に供給する。

【選択図】 図6

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社